Elektrolytische Untersuchungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität

zu Erlangen

von

Alfred Coehn.

München, 1888.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Elektrolytische Untersuchungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität

zu Erlangen

von

Alfred Coehn.

München, 1888.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0044

Inhalts-Uebersicht.

Seite

I. Die Vorgänge an der Kathode bei der Elektrolyse des Kupfersulfats 7

Einflüsse, welche den Niederschlag schädigen.

a. Qualitativ.

b. Quantitativ.

Versuche, diese Einflüsse zu umgehen.

II. Die Vorgänge an der Anode 20

Einfluss der Elektrodenform.

Bestimmung der auftretenden Gase.

Eigenartiges Verhalten elektrolytisch abgeschiedener Gasblasen.

III. Elektrolyse des Nickelsulfats 26

Untersuchung der Niederschläge.

a. Auf ihre Qualität.

b. Auf ihre Quantität.

Messungen zur Ermittlung der Stromteilung unter die vorhandenen Jonen.

a. Auf verschiedenen (noch nicht mit Nickel überzogenen) Elektroden.

b. Auf der gleichen Elektrode.

Vergleich zwischen ununterbrochener Elektrolyse und solcher in Abschnitten.

IV. Versuche zur Elektrolyse von Aluminiumsulfat 35

Aufstellung dreier Typen von Elektrolyten.

Anwendung der erhaltenen Resultate auf die Elektrolyse von Aluminiumsulfat.

Elektrolytische Untersuchungen.

Beim Studium der Classenschen Methoden zur quantitativen chemischen Analyse auf elektrolytischem Wege ergab sich eine Fülle von Schwierigkeiten. Der Umstand, dass die Resultate nicht in allen Fällen der wünschenswerten Genauigkeit nahe kamen, stellte sich der praktischen Ausführung hindernd entgegen, während ein erfolgversprechendes Eingreifen erklärender Theorien durch die oft complicierte, auf empirischem Wege gefundene Zusammensetzung der Elektrolyte sich in den meisten Fällen verbot.

Das angestrebte Ziel der elektrolytischen Metallabscheidung ist, das Metall rein zu erhalten, ausserdem von gleichmässiger Struktur und endlich in Mengen, welche dem Faradayschen Gesetze entsprechend allein durch Stromstärke und Zeit bestimmt werden. Eines der wenigen Metalle, welche diesem Ziele nahe kommen, ist das Kupfer. Aber auch hier sind Vorsichtsmassregeln geboten, deren Ausseracht lassen das Resultat in Frage stellt, deren Gründe aber durchaus nicht immer einzusehen sind.

Dieser Umstand und der weitere, dass bei der Kupferabscheidung mit ziemlich einfachen chemischen Vorgängen gerechnet werden kann, liessen dieselbe geeignet scheinen, zum Ausgang für elektrolytische Studien zu dienen.

Die Durchsicht der Literatur wurde vorgenommen unter

dem Gesichtspunkte, welche Momente von bestimmendem Einflusse auf die Bildung der Niederschläge seien. Als eines der wichtigsten wurde vielfach die anzuwendende Stromdichte angeführt. Um so auffallender erschien es, dass Kick*) in seinen diesbezüglichen Studien zu dem Resultate gelangt, die Concentration der Flüssigkeit sei vom hervorragendsten, die Stromdichte von gar keinem Einflusse. Verschärft wurde der Widerspruch noch dadurch, dass sich eine Arbeit**) fand, deren ausgesprochener Zweck darin bestand, diejenige Stromdichte zu ermitteln, welche die Grenze bezeichnete, oberhalb derer der Kupferniederschlag anomal würde.

An dieser Stelle setzte die Experimentaluntersuchung des Verfassers ein zur Beantwortung der ersten Frage: auf welcher Seite lag hier der Irrtum, beziehungsweise, wie ist er zu erklären?

Die einleitenden Versuche waren qualitative, wobei das mehr oder weniger gleichförmige, beziehungsweise poröse Aussehen der Niederschläge zum Kriterium gemacht wurde. Die Versuche wurden so angestellt, dass derselbe Strom durch zwei Zersetzungszellen geschickt wurde, deren Elektrolyte von gleicher Beschaffenheit waren, deren Elektroden dagegen bedeutende Grössenunterschiede zeigten. Anode und Kathode waren in einer Zelle immer von gleicher Grösse und bestanden aus Kupfer- und Platindrähten, ebensolchen Platten, dann auch aus Kupfer- und Messingplatten. Die Oberfläche der grösseren Elektroden wurde bis auf das hundertfache der kleineren gebracht, welche dabei einen Quadratcentimeter betrug. Das Resultat war in den deutlichsten Fällen, wie dem letzterwähnten zweifellos. Der Ueberzug an der grösseren Elektrode glatt und schön, an der kleineren dagegen stark porös, besonders an den Rändern, und bei der

*) Kick, Studien zur Galvanoplastik. Prag 1875. S. 147.

**) Hammerl, Studie über das Kupfervoltameter. Sitzungsbericht der Wiener Akademie. 1883. S. 278.

kleinsten Berührung oder Erschütterung leicht abbröckelnd. In weniger prägnanten Fällen waren wenigstens mit der Lupe Unterschiede noch deutlich wahrnehmbar. Wurden die Elektroden noch weiter verkleinert bis zur Anwendung von Wollastonschen Spitzen, so setzte sich an der Kathode eine schwarze pulverförmige Masse ab. Das schwarze Aussehen rührt nicht von einer Vermengung mit Oxyden her, sondern ist charakteristisch für die Metalle in feiner Verteilung. Das Kupfer erscheint stets so, wenn es mit grosser Intensität auf einer kleinen Fläche abgeschieden wird. Man vergleiche hiermit die Metallfällung durch Eintauchen eines Metallstabes in eine Salzlösung, deren Metall sich gegen das erste elektronegativ verhält. Die Intensität, mit welcher sich hier die Fällung bildet, lässt sich aus der Zeit beurteilen, in der sie entsteht. Je entfernter z. B. das einzusenkende Metall vom Kupfer in der Spannungsreihe steht, desto schneller bildet sich der Kupferüberzug. Es gelingt bei einiger Vorsicht, das dem Kupfer sehr nahe stehende Eisen in eine Lösung von Kupfersulfat zu tauchen und sofort wieder herauszubringen, ohne dass sich ein Kupferüberzug gebildet hätte. Bei reinem Zink dagegen, welches eine ungleich grössere Entfernung in der Spannungsreihe zeigt, gelingt dies niemals. Der Ueberzug hat sich im ersten Moment gebildet. Was die Versuche für diese Stelle geeignet macht, ist, dass das Kupfer sich im ersten Falle als roter Ueberzug, im letzteren als schwarzes Pulver ausscheidet. Verringert man die Spannung des Zinks gegen das Kupfer dadurch, dass man es sich mit einer leichten Oxydschicht bedecken lässt, so gelingt es, das Kupfer auch hier zur langsameren Ausscheidung und zwar mit rötlicher Farbe zu bringen.

Eine andere Bemerkung qualitativer Natur war die Zunahme der Dicke des Niederschlages nach unten. Eine Analogie zu der von Cauderay*) bemerkten und benutzten Erscheinung der Zuspitzung drahtförmiger Anoden nach

*) Wiedemann Elektr. II S. 511.

unten liegt jedenfalls nicht vor, da bei der Anwendung von Platten eine Vergrösserung der Stromdichte nach abwärts nicht stattfindet. Eine andere Erklärung: dass die concentriertere Flüssigkeit nach unten sinkt, ist ebenfalls nicht zutreffend wegen der schon von Gay-Lussac und später von Lieben*) nachgewiesenen Homogenität der Lösungen. Es scheint also die Annahme geboten, dass bei der Fortführung der Jonen für die Richtung derselben nicht allein diejenige der Strombahn bestimmend sei, sondern dass sie die Diagonale des aus der Strombahn und der Richtung der Schwere bezeichneten Parallelogramms bilde. Das thatsächliche Vorhandensein einer Gravitationswirkung auf die Jonen ist von Colley **) nachgewiesen.

Es galt nunmehr, die erhaltenen Ergebnisse mit der Wage zu verfolgen: die Abweichung zu suchen, welche die bei grösseren Stromdichten erhaltene Metallmenge gegen die vom Faradayschen Gesetze geforderte zeigt.

Als Ausgang für diese Untersuchung diente die oben erwähnte Arbeit von Hammerl. Derselbe hatte sich die Aufgabe gestellt, diejenige Stromdichte zu suchen, bei welcher das Kupfervoltameter noch praktisch verwendbar sei. Er findet als Grenze 7 Ampère auf 1 qdcm.

Unterhalb und oberhalb dieser Stromdichte wurden mehrfach Wägungen angestellt und zwar wieder so, dass zugleich mit dem zu prüfenden ein zweifellos normales Voltameter in denselben Stromkreis geschaltet wurde. Und zwar wurden statt 7 Amp. auf 1 qdcm. in den meisten Fällen 0,07 Amp. auf 1 qcm. verwendet.

Das Resultat war eine Bestätigung des von Hammerl gefundenen. Die erwähnte Stromdichte zeigte sich ungefähr als die noch zulässige Grenze.

Welches sind nun die Gründe des Fehlens von Kupfer an der Kathode in Voltametern, deren Stromdichte über der

*) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie I. S. 373.

**) Pogg. Ann. S. 157, 370. 1876.

Grenze lag? Magnus*) glaubte das Auftreten von Wasserstoff, also Schwefelsäure- oder nach der damaligen Ausdrucksweise Wasserzersetzung neben derjenigen des Kupfervitriols annehmen zu dürfen. Es ist jedoch bei häufig und unter den verschiedensten Bedingungen, besonders der mannigfachsten Variation der Stromdichte, angestellten Versuchen dem Verfasser niemals — bis auf einen sogleich zu besprechenden abnormen Fall — gelungen, in concentrierten Kupfervitriollösungen das Auftreten von Wasserstoff an der Kathode zu bemerken. Eine Bestätigung dieses Resultates scheint bereits in Untersuchungen von Hittorf**) zu liegen.

Bringt man allerdings über die Kathode eines Voltameters mit grosser Stromdichte ein Probierglas zum Auffangen eventuell auftretenden Gases, so kann es geschehen, dass man, aber erst nach Oeffnung des Stromes, Bläschen aufsteigen sieht, die sich bei späterer Untersuchung als Wasserstoff erweisen. Dies beruht darauf, dass bei grossen Stromdichten sich statt Kupfer ein Hydrür dieses Metalles abscheidet, welches nach der Stromunterbrechung Wasserstoff entwickelt. Hierin mag der Grund liegen, wenn vermeintlich elektrolytisch abgeschiedener Wasserstoff gesehen wurde.

Diese Entwicklung von Kupferhydrür, einer grünlichen bis bräunlichen Masse, ist nun — von dem Abfallen incohärenten Metalls abgesehen — die einzige Erklärung für das Fehlen von Kupfer an der Kathode. Die Wanderung der Jonen bedingt eine Verdünnung des Elektrolyten um die negative Elektrode und man kann nachweisen, dass aus Kupferlösungen von sehr weitgehender Verdünnung das Kation die oben angegebene Form annimmt. Sehr befördern kann man das Eintreten dieses Vorganges, wenn man die negative über der positiven Elektrode anbringt. Die verdünnte Flüssigkeit strebt durch ihr geringeres spezifisches

*) Pogg. Ann. 102. 1857.

**) Pogg. Ann. 106. S. 348. 1859.

Gewicht den durch die Jonenwanderung hervorgerufenen Zustand festzuhalten. Und hier kann denn schliesslich jener obenerwähnte Fall eintreten, in welchem wirklich elektrolytisch abgeschiedener Wasserstoff an der Kathode erscheint. Die Verdünnung kann mit andauernder vor jeder Erschütterung bewahrter Elektrolyse unter der horizontal liegenden Kathodenfläche so weit gehen, dass sich hier eine Schicht angesäuerten Wassers findet, der Strom somit dieses zersetzt.

Als die letzte Ursache des Gewichtsmangels erweist sich also die Concentrationsänderung. Lässt sich diese vermeiden, so muss jede Stromdichte den normalen Kupferniederschlag geben. Wohl der gleiche Gedanke war es, der Hammerl*) veranlasste, in der Flüssigkeit zu rühren. Er fand jedoch den Nutzen hiervon nur gering. Der in Folge der Polarisation gesunkene Galvanometerausschlag stieg für einige Momente, um dann trotz fortgesetzten Rührens wieder zu sinken. Mit der Wage verfolgte er das hierbei Erhaltene nicht. Aus der Praxis der Galvanoplastik ist gleichfalls das Rühren in den Bädern bekannt.

Gelingt es hier ein durgreifenderes Verfahren zu finden, so muss jede Stromdichte den normalen Niederschlag geben.

Es wurde also statt in ruhigen Bädern jetzt mit strömendem Elektrolyt gearbeitet. Die Anordnung der Versuche war hierbei so, dass drei Voltameter in denselben Stromkreis geschaltet wurden. Ein Normalvoltameter mit einer Stromdichte unterhalb der oben erwähnten Grenze und zwei Voltameter mit weit über der Grenze liegenden Dichten. Von diesen blieb das erste in Ruhe, während die Flüssigkeit des zweiten ohne Unterbrechung sich erneute. Um gleich die ungünstigsten Verhältnisse zu erreichen, wurde die oben erwähnte unvorteilhafteste Anordnung gewählt: die Kathode senkrecht über der Anode. Gelang es hier Vorteile zu erringen, so war man derselben bei anderen An-

*) Hammerl l. c. S. 281.

ordnungen sicher. Der Widerstand der kleinen Voltameter war so gross, dass später nur immer das eine derselben zusammen mit dem Normalvoltameter eingeschaltet wurde, während bei fortwährender Galvanometerbeobachtung der Strom durch einen Rheochord sehr genau auf derselben Stärke erhalten werden konnte.

Das Strömen der Flüssigkeit geschah in der Weise, dass aus einem Reservoir — auf dessen Boden zum Ueberfluss Kupfervitriolkrystalle lagen — die Lösung durch einen Heber floss, dessen Ende in den Elektrolyten tauchte und leicht gegen die obenstehende Kathode zu gebogen war. Die Geschwindigkeit des Strömens konnte reguliert werden einmal durch Hähne im Heber und dann durch Heben und Senken des Reservoirs, welches auf einem verschiebbaren Stativ stand. Die Kupferlösung floss über die Ränder der Zersetzungszelle in eine weite Glasschale, aus welcher sie von Zeit zu Zeit in das Reservoir gehoben wurde.

Eine grosse Schwierigkeit war es, eine geeignete Form für die Kathoden der kleinen Voltameter zu finden. Je günstiger nämlich die Verhältnisse für die anzustellenden Versuche gewählt wurden, d. h. je übertriebener die Stromdichte gemacht wurde, desto schneller hörte die Cohärenz des gebildeten Kupfers auf; von den Rändern fielen dann regelmässig wenigstens Spuren ab und alle Versuche, die Niederschläge unverletzt auf die Wage zu bringen, misslangen. Um so mehr, als sie vorher noch getrocknet werden mussten, was auf mannigfache Weise, Benetzen mit Alkohol und Aether, Anwendung eines trocknen Wasserstoffstromes etc. versucht wurde. Die Elektroden durften vor allem keine scharfen Ränder oder gar Ecken haben. Es wurden schliesslich hohle Messingkugeln angewendet, die an einem starren Kupferdraht hingen und bis zur Mitte mit Siegellack isoliert waren, welcher dort in einem Wulst endete. Mit einiger Vorsicht gelang es so, Niederschläge herauszunehmen, in destilliertes Wasser zu tauchen, darauf in Alkohol und Aether

und endlich unter die Luftpumpe zu bringen, wo sie völlig getrocknet wurden.

Die Anode bestand aus einem kreisförmigen Kupferstück, dessen untere Fläche isoliert war, und dessen Grösse derjenigen der Kathode gleich war.

Bevor nun zu den Wägungen selbst geschritten wurde, sollten einige Fundamentalversuche in Bezug auf die zu entscheidende Frage angestellt werden.

Bei normalen Stromdichten geht die Elektrolyse von Kupfervitriol bei Anwendung einer Kupferanode fast ohne Polarisation vor sich (E. du Bois Reymond *) Bei grösseren Stromdichten tritt schnell Polarisation ein und gleich darauf die andern anomalen Erscheinungen. Hat die Methode des Strömens der Flüssigkeit wirklich die erhofften Vorteile, so muss sich das vor allem darin zeigen, dass hier die Vorbotin der anderen Erscheinungen, die verstärkte Polarisation, nicht eintrifft — sich vielmehr in den engen Grenzen wie bei normalen Voltametern verhält.

Zu diesem Behufe wurden die beiden kleinen Voltameter einzeln in den Stromkreis geschaltet und dabei das Galvanometer beobachtet. Das Voltameter mit der ruhigen Flüssigkeit zeigte z. B. Ausschläge:

Bei Stromschl. 4,1.
Nach 1 Min. 2.
„ 2 „ 1,85.
„ 3 „ 1,5.

Wurde jetzt die Flüssigkeit zum Strömen gebracht, so war dies nicht im Stande, die einmal entstandene Polarisation zu zerstören, höchstens deren Fortschritt aufzuhalten. Das Galvanometer blieb constant.

Anders wenn der Strom sofort durch die stark strömende Flüssigkeit ging. Die einmal erhaltene Einstellung des Galvanometers blieb längere Zeit constant.

*) Wiedemann Elektr. II. S. 795.

Hieraus erhellt, dass die Methode, falls sie Erfolg haben soll, so angewendet werden muss, dass die Flüssigkeit in Bewegung gesetzt wird, bevor der Strom geschlossen wird. Wäre Hammerl in dieser Weise verfahren, so hätte sein diesbezüglicher Versuch vermutlich ein besseres Resultat gehabt.

Es bot sich naturgemäss die Frage: Bei welcher Stromdichte tritt in einem und im anderen Fall Polarisation ein. Es wurden also nacheinander zwei Versuche angestellt. Der erste im ruhigen Elektrolyt. Die Oberfläche der Elektroden — Kupferplättchen — betrug 1 qcm. Ein Teilstrich an der Galvanometerskala entspricht 0,015 Amp. Um den Strom nach und nach zu verstärken, wurde zuerst ein Widerstand von 400 S. E. eingeschaltet, der von drei zu drei Minuten um 10 S. E. verringert wurde.

Zeit	S. E.	Galv.
0	400	1,6
Nach 3 Min.	390	1,61
6	380	1,69
9	370	1,8
12	360	1,86
15	350	1,9
18	340	1,96
21	330	2,2—2
24	320	2—0,1!

Ein weiterer Versuch zur Vermehrung der Stromstärke durch Ausschalten von Widerstand brachte keine Veränderung hervor. Das Galvanometer schwankte kaum merklich um den Nullpunkt.

Genau dasselbe wurde nunmehr bei strömendem Elektrolyt versucht. Und zwar wurde hier der Ausschlag bei einer gewissen Stromstärke zu Anfang und zu Ende der drei Minuten notiert.

Zeit	S. E.	Galv.	
		Anfang	Ende
0	400	1,60	1,60
3	390	1,65	1,67
6	380	1,7	1,7
9	370	1,7	1,7
12	360	1,71	1,75
15	350	1,9	1,8
18	340	1,85	1,92
21	330	2,02	2,00
24	320	2,08	2,08
27	310	2,08	2,02
30	300	2,12	2,21
33	290	2,3	2,36
36	280	2,47	2,4
39	270	2,6	2,58
42	260	2,7	2,7
45	250	2,81	2,78
48	240	2,88	2,99
51	230	3,17	3,19
54	220	3,22	3,12
57	210	3,2	1,2!

Es wurde auch nach dieser eingetretenen Polarisation der Versuch fortgesetzt, um das weitere Verhalten derselben zu prüfen.

60	200	1,1	0,9
63	190	0,8	0,75
66	180	0,8	0,75
69	170	0,78	0,71
72	160	0,71	0,7
75	150	0,7	0,7
78	140	0,7	0,7
81	130	0,7	0,6
84	120	0,68	0,61
87	110	0,61	0,55

Zeit	S. E.	Galv.	
		Anfang	Ende
90	100	0,6	0,67
93	90	0,7	0,5
96	80	0,51	0,5

Es wurde jetzt aller Widerstand ausgeschaltet. Das Galvanometer geht momentan auf 0,8 sinkt gleich wieder auf 0,55 und bleibt hier während der noch weiter beobachteten 15 Minuten constant.

Es war also bei ruhigem Elektrolyt die Polarisation bereits nach 24 Min. eingetreten, bei einer Stromdichte von 0,03 Amp. auf 1 qcm. und hatte den primären Strom aufgehoben. Bei strömendem Elektrolyt dagegen erfolgte der Eintritt erst nach Verlauf einer Stunde bei einer Dichte von 0,05 Amp. auf 1 qcm. Die Polarisation vermochte in diesem Falle nicht den primären Strom zu zerstören. Oder deutlicher: Bei ruhigem Elektrolyt musste ein Widerstand von 340 S. E. eingeschaltet werden, sollte einer entstehenden Polarisation nicht die Kraft gegeben werden, den ursprünglichen Strom aufzuheben; während im strömenden Elektrolyt selbst bei völliger Ausnützung der vorhandenen Stromquelle der primäre Strom stets deutlich und wirksam die Oberhand behielt.

Nachdem auf diese Weise die Möglichkeit eines Erfolges auch bei den Wägungen in Aussicht gestellt war, begann die Ausführung derselben.

Es sei A die Kathode des Normalvoltameters, B diejenige des Voltameters mit zu grosser Stromdichte. Die Dauer eines jeden Versuches war 20 Minuten. Es wurden jedesmal zwei Parallversuche angestellt, indem einmal der Strom durch die beiden Zersetzungszellen geschickt wurde, während die Elektrolyte in Ruhe blieben, das andere Mal, während unter sonst völlig gleichen Verhältnissen die Flüssigkeit das kleinere Voltameter durchströmte. In 20 Minuten wurden niedergeschlagen:

I. 1) Ruhender Elektrolyt in B:

Auf A.	0,0369
Auf B.	0,0231
	0,0138

2) Strömender Elektrolyt in B:

Auf A.	0,0348
Auf B.	0,0284
	0,0064

II. 1) Ruhender Elektrolyt in B:

Auf A.	0,0428
Auf B.	0:0336
	0,0092

2) Strömender Elektrolyt in B:

Auf A.	0,0322
Auf B.	0,0261
	0,0061

III. 1) Ruhender Elektrolyt in B:

Auf A.	0,0440
Auf B.	0,0350
	0,0090

2) Strömender Elektrolyt in B:

Auf A.	0,0465
Auf B.	0,0410
	0,0055

IV. 1) Ruhender Elektrolyt in B:

Auf A.	0,2465
Auf B.	0,2395
	0,0070

2) Strömender Elektrolyt in B:

Auf A.	0,1488
Auf B.	0,1465
	0,0023

V. 1) Ruhender Elektrolyt in B:

Auf A.	0,3332
Auf B.	0,3275
	0,0057

2) Strömender Elektrolyt in B:

Auf A.	0,1393
Auf B.	0,1380
	0,0013

Die angeführten Versuche sind so ausgewählt, dass die Wirksamkeit bei verschiedenen Stromstärken daraus ersehen werden kann; zur Erzeugung der Stromstärke in V diente eine Batterie von sechs grossen Grove-Elementen.

Man sieht, dass die erhaltene Metallmenge in den kleinen Voltametern bei strömendem Elektrolyt der geforderten Menge wenn nicht entspricht, so doch weit näher kommt, als in den mit ruhenden Elektrolyten. Aus leicht ersichtlichen Gründen gelingt es nicht, vergleichende Versuche bei noch weiter übertriebenen Verhältnissen als den obigen auszuführen. Denn bei ruhendem Elektrolyt hört hier der Strom ganz auf; die Anode überzieht sich mit einer nichtleitenden Schicht, der Galvanometer-Ausschlag sinkt einen kleinen Zeitteil nach Stromschluss auf Null. Jedenfalls aber konnte hier constatiert werden, dass bei strömendem Elektrolyt dieser Fall überhaupt nicht eintritt, dass die stärkste verfügbare Stromquelle zusammengedrängt auf Wollastonsche Spitzen hier noch kein völliges Aufhören der Elektrolyse hervorzubringen vermochte.

II.

Nachdem bisher in Voltametern mit grosser Stromdichte die Vorgänge an der Kathode Beachtung gefunden hatten, lenkte sich nunmehr die Aufmerksamkeit naturgemäss auf diejenigen an der Anode.

Die Theorie fordert, dass für jedes Kupferatom, welches sich an der negativen Elektrode ausscheidet, ein solches von der positiven in Lösung geht; dass somit die Zahlen des Faradayschen Gesetzes ebenso aus der Gewichtszunahme der einen, wie aus der Gewichtsabnahme der anderen zu erhalten seien. Es ist leicht zu constatieren, dass dem nicht so ist, dass der Verlauf der Vorgänge an der Anode ein weit unregelmässigerer ist, als derjenigen an der Kathode. Es wurde gefunden, dass schon bei Stromdichten, bei welchen die Kathoden-Resultate noch völlig exact ausfielen, die Gewichtsabnahme an der Anode weit geringer war, als sie hätte sein sollen.

Die erste nicht normale Erscheinung, welche hier auffällt, ist die allmählige Schwärzung der Anode. Maximilian, Herzog von Leuchtenberg*), welcher diese Erscheinung bemerkte und untersuchte, fand, dass es zumeist fremde Bestandtheile, Schwefel, Selen, Arsen, Zinn, Gold, Silber und Eisen waren, welche sich an der Oberfläche seiner aus dem Kupfer des Handels bestehenden Anode ansammelten. Kupferoxyd fand er nur in Spuren. Es gelingt jedoch leicht, dieses in grösseren Mengen und zwar ohne jene fremden Beimischungen zu erhalten. Wendet man nämlich statt der gewöhnlichen Kupferanoden solche aus elektrolytisch

*) Kiliani i. d. Berg- u. Hüttenmännischen Ztg. 1885. S. 249.

abgeschiedenem Metall an, so wird man allerdings unter gewöhnlichen Umständen jene Schwärzung kaum bemerken, wohl aber, wenn man zur Anwendung grösserer Stromdichten schreitet.*) Die Erscheinungen, welche hier mit immer zunehmender Dichte eintraten, schienen eigenartig genug, um zu kurzem Verweilen bei ihnen zu veranlassen. Zuerst sieht man mit wachsender Stromdichte die Schwärzung der Anode intensiver werden; bei noch dichteren Strömen treten dann an dieser Stelle Gasbläschen auf, bis man schliesslich ein regelmässiges Emporsteigen auftretenden Gases wie bei der Anwendung unlösbarer Anoden wahrnimmt.**) Hat man die Verhältnisse zu Beginn gleich so gewählt, dass das Gas frei aufsteigt, so tritt die beschriebene Schwärzung der Anode nicht ein; dieselbe bietet vielmehr nach Beendigung der Elektrolyse eine reine Kupferoberfläche. Diese Erscheinungen sind in durchaus einfacher Weise zu erklären. Bei genügender Anodenfläche löst jeder freiwerdende SO_4-Complex ein Cu zu Cu SO_4. Wird die sich diesem Zwecke bietende Anodenfläche zu klein, so vermag nicht jedes SO_4 mehr sogleich ein freiliegendes Cu zu finden, es zerfällt in SO_3 und O.

So lange dies nur in geringem Masse geschieht, ist der Auftrieb der ganz vereinzelt sich bildenden Sauerstoffbläschen nicht genügend, um sie zu befähigen, von dem sie an sich haltenden festen Körper der Anode sich loszureissen und durch die Flüssigkeit hindurch nach oben zu steigen. Sie bleiben an der Anode und bewirken in statu nascendi eine Oxydation derselben.

Wächst nun aber die Stromdichte noch weiter, so ver-

*) Es sei hier bemerkt, dass die verwendete Lösung auf die von Hammerl angewandte Art sorgfältig gereinigt war. Zusatz von Salpetersäure, Fällung des in Oxyd verwandelten Eisens mit Kupferoxyd, Filtrieren und mehrmaliges Umkrystallisieren.

**) Eine diesbezügliche Stelle in Wiedemanns Elektr. (II S. 562), wonach an einer positiven Kupferanode kein Gas zu bemerken sei, ist hiernach zu berichtigen.

grössert sich die Zahl der entstehenden Sauerstoffatome soweit, dass jedes in statu nascendi ein anderes findet, mit dem es zum Molekül vereint — und damit der aktiven Einwirkung auf die Anode beraubt — emporsteigt. Daher denn in diesen Fällen die Anodenfläche blank bleibt.

Es galt nunmehr die Stromdichte, bei der die eine und andere Erscheinung eintrat, in Ampère und qcm. zu bestimmen. Eine grosse Anzahl von Versuchen liess jedoch das Fruchtlose der dahin zielenden Bemühungen erkennen. Denn jetzt verlangte ein Faktor sein Recht, dessen Vernachlässigung das Schwanken so vieler hierher gehöriger Resultate veranlasst hat: Die Form der Elektrode. Bereits im vorigen Abschnitt, welcher von den Vorgängen an der Kathode handelte, war hierauf hingewiesen worden; an der jetzt vorliegenden Stelle der Untersuchungen aber konnte erkannt werden, mit welchem Nachdruck sich der Einfluss der Elektrodenform geltend macht. Die hier angestrebte Aufsuchung von Stromdichten führte zu durchaus verschiedenen Resultaten, wenn als Elektrode — hier als Anode — jene auf früher beschriebene Art hergestellte Kugelkalotte oder aber eine quadratische Oberfläche gleicher Grösse gewählt wurde. Sogar wenn an der früher sorgfältig geglätteten Kugelfläche geringe Verletzungen vorgenommen oder aber wenn die scharfen Kanten der anderen Form leicht geglättet wurden, so war dies von einem Einfluss, welcher weit jenen überwog, der allenfalls durch die bei solcher Behandlung entstehende geringe Aenderung der Oberflächengrösse sich hätte zeigen dürfen. Mit sorgfältig gerundeten Anoden war es fast nicht möglich, die oben beschriebenen Erscheinungen, vor allem jene constanter Gasentwicklung, zu erhalten, was bei Anwendung von Anoden mit scharfen Ecken und Kanten leicht gelang. Und diese ungünstigste Form der Anode wurde im Gegensatz zum vorigen Abschnitt, in welchem es galt, die günstigste zu benutzen, hier angewendet. Der Zweck dieser Anwendung

war, das Einzige, was von den beobachteten Erscheinungen der Messung zugänglich schien, auch messend zu verfolgen. Wie bereits erwähnt, war die Anode in den Fällen, in welchen freier Sauerstoff in deutlichen Mengen aufstieg, nicht oxydiert. Der Vorgang fand also so statt, dass ein Teil der SO_4-Radikale Cu-Atome löste, während ein anderer in SO_3 und O zerfiel. Für jedes Cu-Atom, das weniger gelöst war, als der normale Vorgang verlangt hätte, musste daher ein Sauerstoffatom frei geworden sein. Es ist klar, dass die so erhaltene Sauerstoffmenge äquivalent sein muss demjenigen Gewichtsteil Kupfer, welcher an der Anode nach Beendigung der Elektrolyse noch zu viel gefunden wurde. Da Zahlenangaben hierüber nicht vorzuliegen scheinen, die wenn auch nicht bedeutende Lücke aber der Ausfüllung wert erschien, so wurden diesbezügliche Messungen ausgeführt.

Vorher schien es angemessen, sich über die Natur des erhaltenen Gases noch einmal zu vergewissern.

Es erwies sich nach Absorption mit pyrogallussaurem Kali als Sauerstoff. Wären ihm fremde Gase beigemischt gewesen, so hätten diese nach der Absorption als gasförmig gebliebener Rest erscheinen müssen. Von einer Berücksichtigung des etwa beigemengten Ozon konnte abgesehen werden, da dieses keine merkbaren Volumänderungen hervorbringt.*)

Es wurden deshalb zwei Voltameter in den Stromkreis eingeschaltet. Das eine mit genügender Elektrodenoberfläche lieferte den Normalstrom in Ampère als Mittel aus Kathodenzunahme und Anodenabnahme, welche hier nur Unterschiede zeigten, die in das Bereich der Wägungsfehler fielen. Von dem andern Voltameter wurde gleichfalls Kathode und Anode gewogen und ausserdem der sich an der Anode entwickelnde Sauerstoff aufgefangen. Sein Volumen wurde auf 0^0 und 760 mm Quecksilber reduciert und darauf gleich

*) Wiedemann, Elektr. II S. 550.

den anderen erhaltenen Werten in Ampère ausgedrückt. Die regelmässige Dauer eines Versuches war wiederum 20 Minuten.

I. Normalstrom 0,0293 Amp.

Kathodenzunahme im kleinen Voltameter ergab	0,028 Amp.
Anodenabnahme	0,014 Amp.
Sauerstoffmenge	0,009 Amp.
	0,023 Amp.

II. Normalstrom 0,0575 Amp.

Kathodenzunahme im kleinen Voltameter ergab	0,0563 Amp.
Anodenabnahme	0,0099 Amp.
Sauerstoffmenge.	0,0450 Amp.
	0,0549 Amp.

III. Normalstrom 0,0249 Amp.

Kathodenzunahme im kleinen Voltameter ergab	0,0240 Amp.
Anodenabnahme	0,0114 Amp.
Sauerstoffmenge.	0,0113 Amp.
	0,0227 Amp.

Man erkennt, dass die Erwägungen, welche zu diesen Messungen führten, eine annehmbare Bestätigung finden.

Es sei gestattet an dieser Stelle eine Beobachtung einzufügen, welche über eigenartige Bewegungserscheinungen der entstandenen Gasblasen gemacht wurde.*) Dieselben stiegen in einem cylindrischen über der Elektrode befindlichen Gefäss in die Höhe. Es fiel nun auf, dass bei weitem nicht alle Gasblasen, wie es zu vermuten gewesen wäre, sich oben ansammelten, dass vielmehr ein Teil in deutlicher Weise plötzlich umkehrte und nach unten sank. Es schien als concurrierte mit dem Auftrieb eine Kraft, welche in entgegengesetzter Richtung wirkte und die bei einer Anzahl

*) Bemerkt wird, dass diese Erscheinungen erst bei der Untersuchung des nächsten Metalles erkannt wurden und dass zu ihrer Verfolgung die Zersetzung verdünnter Schwefelsäure zwischen Platinelektroden diente.

von Blasen eine Grösse erreichte, dass sie diejenige der auftreibenden Kraft zu überwinden vermochte. Ein naheliegender Gedanke war es, anzunehmen, dass die Erscheinung von Stoss und Gegenstoss an der oberen Gefässwand herrührte. Wäre aber dieses der Fall, so hätte die durch den Gegenstoss erhaltene Beschleunigung nach unten in Folge der Trägheit die herabsinkenden Blasen veranlassen müssen, auch bei plötzlichem Oeffnen des Stromes die eingeschlagene Richtung noch eine gewisse Zeit inne zu behalten; eine Forderung, der auch hätte genügt werden müssen, wenn die Erscheinung nichts als Strömungen durch Concentrationsänderung zum Grunde gehabt hätte. Dieses aber geschah nicht. Vielmehr kehrten alle Blasen, welche vorher eine Tendenz nach unten besassen, bei Oeffnung des Stromes um und strebten in der durch ihr spezifisches Gewicht ihnen vorgeschriebenen Richtung nach oben. Völlig merkwürdig aber erschien das Folgende. Es wurde eines von jenen Gasbläschen, welche bereits nach unten sanken, fixiert, und jetzt der Strom geöffnet. Das Bläschen kehrte wie bereits beschrieben, um und stieg wieder nach oben. Jetzt aber wurde der Strom aufs Neue geschlossen, bevor es oben angekommen war. Die Frage war, ob es ruhig weiter nach oben steigen würde, oder aber, ob seine vorher bei geschlossenem Strom geäusserte Tendenz nach unten bei erneutem Stromschluss wieder hervortreten, das Bläschen wieder nach unten sinken würde. Es geschah das Letztere.

Man gelangt somit zu der Annahme, dass die betreffende Elektrode eine anziehende Wirkung äussere. Eine Annahme, welche Bestätigung zu finden scheint in einer neueren Arbeit: Sur l'atraction électrostatique des électrodes, dans l'eau et les solutions étendues. Note de M. Gouy *)

*) Compt. rend. 1888, 540 und 930.

III.

Es war erwiesen worden, dass bei der Elektrolyse von Kupfersulfat Einflüsse, welche auf Qualität und Quantität der Kupferniederschläge schädigend einwirken, dieser Wirksamkeit beraubt werden können, wenn statt im ruhenden in strömendem Elektrolyt gearbeitet wird. Es sollte nunmehr an den Lösungen anderer Metallsulfate versucht werden, wie weit auch da Erfolge in dieser Richtung zu erzielen wären. Und zwar wurde hiezu ein Metall gewählt, dessen Elektrolyse seit längerer Zeit ein bevorzugter Gegenstand der Technik ist, während wissenschaftliche Angaben darüber nur in spärlichem Masse zu finden sind: das Nickel. Von den technischen Vorschriften zur Erzeugung von Nickelniederschlägen, von den Anwendungen der Doppelsalze mit allerhand anorganischen und organischen Zusätzen (Citronensäure, Borsäure, Benzoësäure, Ammoniumoxalat etc.) soll hier durchaus abgesehen werden. Vielmehr soll die Elektrolyse des gewöhnlichen Nickelsulfates behandelt, die auftretenden Störungen sollen womöglich auf ihre Gründe zurückgeführt und Versuche zu deren Beseitigung angestellt werden.

Es wurde also eine Lösung sorgfältig gereinigten Nickelsulfats unter Anwendung von Nickelanoden der Elektrolyse unterworfen. Um den entstehenden Niederschlag besser sichtbar zu machen, wurden statt der früheren Platinkathoden solche aus poliertem Messingblech verwendet. Die Versuche sollten zuerst wieder lediglich die Qualität der Niederschläge behandeln, um sich den Messungen später besonders zuwenden zu können.

Man bemerkt sogleich, dass die hier auftretenden Er-

scheinungen von denen bei der Elektrolyse des Kupfersulfats deutlich unterschieden sind. Während dort keine Stromdichte gefunden werden konnte, bei der eine Gasentwicklung an der Kathode auftrat, zeigte sich hier das Entgegengesetzte: es liess sich keine Stromdichte finden, bei der eine Gasentwicklung an der Kathode gänzlich zu vermeiden gewesen wäre.

Platten von gleicher Grösse wurden unter gleichen Verhältnissen als negative Elektroden in das Bad gesenkt und verschieden lange darin gelassen. Es zeigte sich, dass das Metall in den ersten Momenten nach Stromschluss durchaus das Bestreben hat, sich in gleichmässiger, cohärenter Gestalt abzusetzen. Die Gasentwicklung nimmt sogleich zu, die Blasen haften mit grosser Zähigkeit an der Elektrode und zwingen neu anlangende Jonen des Metalls, sich um sie herum zu legen, so dass der weitere Niederschlag ein vielfach durchlöchertes Aussehen bekommt. Die so erhaltenen Niederschläge haften sehr schlecht auf ihrer Unterlage und platzen leicht ab. Mit zunehmender Stromdichte kann die Gasentwicklung noch gesteigert werden, und das Metall lagert sich dann im weiteren Verlauf der Elektrolyse in jener schwarzen, schwammigen Form ab, welche als charakteristisch für Metalle in feiner Verteilung bereits früher erwähnt wurde.

Es musste somit constatiert werden, dass es nicht möglich sei, das Nickel aus einer Lösung seines schwefelsauren Salzes in qualitativ genügender Form, d. h. als gleichmässigen Metallüberzug zu erhalten. Ein Resultat, welches der Technik seit Langem bekannt ist.

Die Frage war nun, ob die Elektrolyse im strömenden Elektrolyt zu besseren Ergebnissen führte. Der erzielte Erfolg war von überraschender Deutlichkeit.

Es wurde ähnlich wie früher beim Kupfer der Strom durch zwei Voltameter geschickt, deren Elektroden dieselbe Grösse hatten. Während nun in dem Voltameter mit ruhen-

der Flüssigkeit der Niederschlag jene oben beschriebene, völlig ungenügende Gestalt zeigte, erwies sich der aus dem strömenden Elektrolyt gewonnene von tadellos schöner, gleichmässiger Form. Die mannigfachsten Variationen der Stromdichte liessen das gewonnene Resultat durchaus bestehen.

Eines jedoch war auffällig. Beim Kupfer hatte es genügt, die Flüssigkeit in mässigem Strahl durch einen Heber in das Voltameter zu bringen, hier aber genügte dies nicht. Es zeigte sich vielmehr, dass es durchaus nötig war, den Strahl direct gegen die Kathode zu richten. Hatte dort das ganze Verfahren den Zweck gehabt, die Störungen durch Concentrationsänderung zu verhindern, so zeigte es sich, dass hier der Zweck ein ganz anderer war. Die Schwefelsäurezersetzung trat eben doch ein, ob die Flüssigkeit strömte oder nicht. Der Erfolg des Strömens aber lief nur darauf hinaus, dass der entstandene Wasserstoff von der Kathodenfläche fortgetrieben und ihm so seine Einwirkung auf die Form des Metallüberzuges genommen wurde.

Wenn sich dies aber so verhielt, wurde weiter geschlossen, so musste in diesem Falle ein starkes Rühren in der Flüssigkeit den gleichen Erfolg haben. Dem war aber nicht so. Wie heftig der Elektrolyt auch bewegt wurde, der Niederschlag wurde um nichts besser. Die Wasserstoffblasen blieben mit auffallender Zähigkeit an der Kathode haften. Wurden aber diese selbst getroffen und von der Fläche fortgetrieben, so erhielt der Niederschlag die schöne, oben beschriebene Form. Es handelte sich also nur darum, die Blasen selbst zu fassen und von der Kathode zu entfernen. Es genügte hierzu vollkommen, mit einem Federbart an der betreffenden Stelle vorüberzufahren. Es wurde auf diese Weise eine grosse Anzahl völlig gleichmässiger Niederschläge bei verschiedenen Stromdichten hergestellt. Auffällig blieb immer das zähe Festhalten der Blasen an der Elektrode; wurde in geringster Entfernung von ihnen

die Flüssigkeit in noch so heftige Wirbel versetzt, so gelang es doch nicht, die Blasen von der Fläche loszureissen; sie mussten selbst von der Feder getroffen und gleichsam abgerissen werden. Weiter unten, im quantitativen Teil soll hierauf zurückgekommen werden.

Die Fragestellung nun, welche für die hier auszuführenden Messungen leitend sein sollte, ergab sich aus den folgenden Erwägungen. Es war gelungen, den Niederschlag in qualitativ entsprechender Form zu erhalten. Das Einfachste wäre jetzt gewesen, ein Nickelvoltameter zu bilden und den Niederschlag mit dem eines Kupfervoltameters zu vergleichen. Es wäre aber ein Fehlschluss gewesen, wenn als Nickelniederschlag diejenige Gewichtsmenge erwartet worden wäre, welche zu der erhaltenen Kupfermenge im Verhältnis der Atomgewichte gestanden hätte. Denn das neben dem Nickel aufgetretene Gas war ja auf eine der oben beschriebenen Weisen nicht etwa am Entstehen gehindert, sondern es war damit nur seiner schädigenden Einwirkung auf den Niederschlag vorgebeugt worden. Mithin leistete der Strom ausser der Metallabscheidung noch eine andere Arbeit, die der Schwefelsäurezersetzung.

Die angestellten Wägungen des Niederschlages nun zielten dahin, zu entscheiden, ob der Strom sich in irgendwie erkennbar gesetzmässiger Weise auf die verschiedenen Jonen verteilte, ob mithin in einer gewissen Zeit zwar nicht die dem Faradayschen Gesetz entsprechende, aber doch immer eine ganz bestimmte Menge Metall niedergeschlagen würde.

Zuerst sollte die Frage beantwortet werden, ob der Strom bei verschiedener Intensität immer einen gleichen Bruchteil der vom Faradayschen Gesetz geforderten Metall-Menge zur Abscheidung brächte. Zu diesem Zwecke wurden drei in Grösse und Form übereinstimmende Kathoden, jede mit der Oberfläche von 15 qcm mit Nickel auf die oben angegebene Weise überzogen. In den gleichen Stromkreis

war zum Vergleich jedesmal ein Normal-Kupfervoltameter eingeschaltet. Die Stromstärke wurde mit Hilfe des eingeschalteten Galvanometers so reguliert, dass jede folgende die Hälfte der vorhergehenden war. Zur genaueren Controlle wurde der Kupferniederschlag in Ampère umgerechnet. Nach dieser Kupfermenge wurde die vom Faradayschen Gesetz geforderte Nickelmenge berechnet. Die Dauer jedes Versuches war zehn Minuten.

Galv.	Ampère	Cu.	Ni. erh.	Ni. ber.	$\frac{\text{Ni. ber.}}{\text{Ni. erh.}}$
18	0,262	0,05166	0,00568	0,04767	8,39
9	0,142	0,02812	0,00194	0,02590	13,3
4,5	0,069	0,01349	0,00047	0,01240	26,4

Man erkennt, dass der Strom sich bei wechselnder Stärke in verschiedenem Masse an die vorhandenen Jonen verteilt. Mit abnehmender Stromstärke geht ein grösserer Bruchteil derselben an die Jonen der Schwefelsäure über. Denkt man an die Elektrolyse von Gemischen, so kann das erhaltene Resultat nicht auffallend erscheinen; denn dort gelingt es, den Strom nur durch Aenderung seiner Intensität in der mannigfachsten Weise auf die verschiedenen vorhandenen Jonen zu verteilen und so Niederschläge von Messing, Bronze etc. herzustellen. Eigentümlich ist eben nur, dass der Strom hier überhaupt Schwefelsäure zersetzt, während beim Kupfer, wo im Uebrigen genau die gleichen Jonen vorhanden sind, dies nicht eintritt. Eine annehmbare Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden. Der letzte Teil der Arbeit wird hierauf zurückkommen.

Es waren bisher, wie oben erwähnt, glattpolierte Kathoden benutzt worden, und zwar auf Grund von Angaben, die zumeist technischen Handbüchern entstammten. Der oben erreichte Vorteil hatte darin bestanden, dass die anhaftenden Gasblasen entfernt wurden. Nun ist es aber eine bekannte Erscheinung, dass derartige Blasen an rauhen

Oberflächen viel weniger haften, als an glatten. Hierbei wird nicht nur an die auch anders zu erklärende geringere Polarisation platinierter Platinplatten gegen blanke*) gedacht, sondern auf den hier gemachten analoge Beobachtungen**) hingewiesen.

Und in der That stiegen die Gasblasen an einer rauhen Kathode — meist wurde galvanisch niedergeschlagenes Kupfer benutzt — mit auffallend grösserer Leichtigkeit in die Höhe, als an blanken. Mit solcher Leichtigkeit, dass der hier entstandene Nickelniederschlag sich von etwa lange Zeit an einer Stelle gehafteten Blasen nicht beeinflusst zeigte. Zugleich aber wurde der Grund deutlich, weshalb die Technik trotzdem polierte Kathodenflächen wählt. Der auf diesen erzeugte Niederschlag mit seiner spiegelblanken Oberfläche ist für ihre Zwecke von ungleich höherem Wert als der unansehnlichere matte, wie er auf rauhen Kathoden ausschliesslich erhalten werden kann — zumal die Härte des Nickels einem Versuche zu späterem Glätten grossen Widerstand entgegensetzt.

Da aber für die hier vorliegenden Zwecke alles dies untergeordneter Natur ist, so wurden für die weiteren Messungen und Wägungen rauhe Kathoden — Messingplättchen, welche galvanisch mit Kupfer überzogen waren — verwendet. Zuerst gelang es, sich zu überzeugen, dass quantitativ die so erhaltenen Resultate von den früheren nicht verschieden waren.

Es war gezeigt worden, dass auf immer neuen Platten, auf denen noch kein Nickel haftete, verschiedene Stromstärken verschiedene Bruchteile der vom Faradayschen Gesetz geforderten Menge zur Ausscheidung brachten. Nunmehr sollte dieselbe Platte beibehalten und zugesehen werden, wie die Mengen sich hier verhielten. Bei den folgenden beiden Versuchen ist die Stromstärke bis auf 0,003 Amp. die gleiche.

*) Wiedemann Elektr. II S. 696.

**) Wiedemann Elektr. II S. 611 u. 549.

Galv.	Amp.	Cu.	Ni erh.	Ni ber.	$\frac{\text{Ni erh.}}{\text{Ni ber.}}$
7,6	0,124	0,0245	0,0055	0,0226	4,1
7,4	0,121	0,0238	0,0029	0,0215	7,4.

Es wurde also zuerst der vierte und darauf nur der siebente Teil der geforderten Menge niedergeschlagen. Es sollte ferner mehr untersucht werden, ob diese Menge im weiteren Verlaufe der Elektrolyse noch mehr abnehmen würde, oder ob jetzt, nachdem einmal die Platte mit Nickel überzogen war, die späteren Mengen sich gleich blieben.

Es wurde bei den folgenden hierauf bezüglichen Versuchen der Ausschlag des Galvanometers auf 18 erhalten. Nach zehn Minuten wurde die Elektrolyse unterbrochen, getrocknet, die Wägung ausgeführt und dann fortgefahren. Zur genaueren Berechnung des gesetzmässigen Niederschlages wurde der Strom immer zugleich durch ein Normal-Kupfervoltameter geschickt, mit dessen Niederschlag ebenfalls in der beschriebenen Weise verfahren wurde.

Cu	Ni. erh.	Ni. ber.	$\frac{\text{Ni. ber.}}{\text{Ni. erh.}}$
0,05989	0,01628	0,05507	3,4
0,05682	0,00697	0,05245	7,5
0,05838	0,00780	0,05388	6,9
0,05746	0,00735	0,05301	7,3.

Auf der frischen Platte wurde der dritte und darauf dreimal hintereinander der siebente Teil niedergeschlagen. Es blieb weiter zu untersuchen, wie sich dies mit der Zeit ändern würde. Die bisherige Dauer der Elektrolyse von zehn Minuten wurde also geändert. Da das Galvanometer jetzt ziemlich genau auf dem gleichen Ausschlage gehalten werden konnte, so wurde davon abgesehen, ein Kupfervoltameter einzuschalten; als Normalnickelmenge aber der Gewichtsteil in Rechnung gebracht, welcher als Mittel aus den obigen vier Messungen erhalten wurde. Dieselben sollen

hier noch einmal mit aufgeführt werden, da als Kathode die dazu verwendete Platte immer noch weiter benutzt wurde.

Galv. 18. Ni. ber. (10 Min.) = 0,05355.

Dauer in Minuten	Ni. erh.	$\frac{\text{Ni. ber.}}{\text{Ni. erh.}}$
10	0,01628	3,4
10	0,00697	7,5
10	0,00780	6,9
10	0,00735	7,3
20	0,00683	15,6
40	0,00884	24,2
5	0,09265	10,1
1	0,00026	20,6
1	0,00024	22,3
10	0,00622	8,6.

Sieht man von der Herstellung des ersten Ueberzuges ab, so hatte sich in zehn Minuten immer der siebente Teil der berechneten Menge gebildet; in der doppelten Zeit nur etwa die Hälfte jenes Teils, d. h. also nicht die doppelte, sondern nur etwa dieselbe Menge, wie in der einfachen Zeit — ein Verhältniss, das sich auch bei der nochmals verdoppelten Zeit nicht bedeutend anders gestaltete. Beim letzten Versuch, dessen Dauer wieder diejenige der ersten vier war, stand der erhaltene Bruchteil wieder dem bei jenen erhaltenen siebenten Teil sehr nahe.

Es scheint also, dass für eine bestimmte Versuchsdauer in einer gewissen Zeit ein Maximum des Niederschlages zu erhalten ist, und dass längere Dauer die abgeschiedene Metallmenge nicht oder nicht wesentlich vermehrt. Diese günstigste Dauer ist hier etwa zehn Minuten. Weshalb sich vorher geringere Bruchteile niederschlagen, ist nicht recht klar; dass aber im weiteren Verlaufe die Bruchteile immer kleiner werden, das erklärt sich leicht aus der mit der Zeit angewachsenen und dichter gewordenen Gasschicht, mit welcher sich die Elektrodenfläche bedeckt hat.

Man erkennt leicht, dass das erhaltene Resultat ein Mittel bietet, den Nickelniederschlag in einem Minimum von Zeit zu einem Maximum von Stärke anwachsen zu lassen. Hat man nämlich für die betreffende Stromstärke die günstigste Zeit gefunden, so ist nach Ablauf derselben die Elektrolyse jedesmal zu unterbrechen, der Niederschlag von der anhaftenden Gasschicht zu befreien und darauf die Elektrolyse fortzusetzen. Es gelang auf diese Weise, Ueberzüge von ziemlicher Stärke herzustellen und als Metallplättchen — gleichwie bei der Galvanoplastik des Kupfers — von der Unterlage abzunehmen.

Zur quantitativen Feststellung wurden zwei Parallelversuche gemacht. Jeder von der Dauer einer Stunde. Bei dem Einen wurde der Vorgang gar nicht, beim Anderen dagegen von zehn zu zehn Minuten unterbrochen, der Niederschlag sorgfältig getrocknet und erst dann der Process wieder fortgesetzt.

Galv. 18. Ni. ber. (60 Min.) = 0,3146.

	Ni. erh.	$\frac{\text{Ni. ber.}}{\text{Ni. erh.}}$
Ruhig	0,07728	4,0
Unterbrochen . . .	0,12694	2,5

Während dort der vierte Teil der vom Faradayschen Gesetz geforderten Menge erhalten wurde, ergab sich hier die Hälfte.

Man kann das letzte Resultat als einen Beweis für die von Raoult*) geäusserte Ansicht auffassen, dass der Wasserstoff beim Nickel nicht wie beim Palladium in das Innere des Metalls eindringt, wohl aber an seiner Oberfläche festgehalten wird.

*) Raoult, Compt, rend. S. 69, 826. 1869.

IV.

Störungen der Elektrolyse, welche sich auf Concentrationsänderung zurückführen lassen, sind zu umgehen, wenn statt im ruhenden in strömendem Elektrolyt gearbeitet wird.

Störungen, bei welchen eine gleichzeitige Gasentwicklung den Niederschlag schädigt, sind zum grösseren Masse durch Entfernung der entstandenen Gasblasen zu heben. Der Typus für Ersteres bot sich in der Elektrolyse des Kupfersulfats, für das Letztere in jener des Nickelsulfats.

Für eine dritte Art der Störung wäre die Gruppe der Alkalisulfate typisch. Es findet kein Niederschlag statt, weil sich das positive Jon mit dem Hydroxyl des Lösungsmittels verbindet.

Gehört nun das Aluminiumsulfat, dem sich die Aufmerksamkeit jetzt zuwandte, zu dem letzten Typus, so war das Vergebliche der bisherigen Bemühungen zu seiner Elektrolyse aus wässriger Sulfatlösung erklärt.

Beim Kupfersulfat geschieht die Leitung des Stromes lediglich durch die Jonen des Salzes, ohne auf diejenigen der Schwefelsäure überzugehen.

Beim Nickelsulfat teilte sich der Strom in die vorhandenen Jonen und brachte auch die der Schwefelsäure zur Abscheidung. Die Jonen des Aluminiumsulfats nun zeigen sich noch weniger geeignet, als die des Nickelsulfats, den Strom zu leiten, so dass dieser gänzlich sich der Schwefelsäure zuwendet.

Beim Nickel hatte es sich gezeigt, dass der Ueberzug

qualitativ und quantitativ ungenügend ausfiel, sobald die negative Elektrode ihren Wasserstoffüberzug erhalten hatte.

Es ist klar, dass derselbe sich beim Aluminium noch viel früher bildet als dort. Sollten hier entsprechende Versuche durchgeführt werden, so musste die Methode, den Wasserstoffüberzug zu verhindern, noch weit durchgreifender sein. Es gelang wirklich unter gewissen später zu erläuternden Bedingungen, im strömenden Elektrolyt, während an der Kathode Federbärte in schneller Bewegung vorüber geführt wurden, einen metallischen Anflug zu erhalten. Ein Zeichen, dass sich das Aluminiumsulfat nicht dem Typus der Alkalisulfate, sondern von den drei aufgestellten Typen demjenigen des Nickels anreiht. Der Niederschlag hatte meist ein rötliches Aussehen, war aber zu irgend welchen Manipulationen zu gering. Als Anode wurde eine Platinplatte verwendet, nachdem solche aus Aluminium als unzweckmässig erkannt waren. Dieselben überziehen sich, wie Beetz*) gefunden hat, bald mit einer nichtleitenden Schicht von Suboxyd.

Die gefundene Thatsache liess den Wunsch näheren Eingehens begreiflich erscheinen. Denn war auch die Unmöglichkeit des hier gesuchten schon bereits oft und bestimmt**) genug ausgesprochen, an Gründen für dieselbe war Ueberzeugendes nicht zu finden.

Es sollten zuerst die günstigsten Stromverhältnisse aufgesucht werden, bei welchen die obige Erscheinung auftritt. Die Frage: Sind wir im Besitze eines Mittels, die anzuwendende Spannung für die Elektrolyse einer Substanz zu berechnen? muss verneinend beantwortet werden.***)

Eine Ausführung der bisherigen dahin zielenden Ver-

*) Wiedem. Ann. 2, S. 94. 1877.

**) Alexander Watt, London, Electrical Review, Juni u. Juli 1887.

***) Es wird dabei von der Gegenkraft der Polarisation abgesehen. In den Fällen, wo dieselbe eintritt, wird die zur Elektrolyse anzuwendende elektromotorische Kraft natürlich derjenigen der Polarisation überlegen sein müssen.

suche und eine Kritik derselben ist ursprünglich hier eingefügt worden, soll aber — als hier zu weit führend — an anderer Stelle veröffentlicht werden,

Es erhellt daraus, dass der Aktivitätscoefficient und mithin die Leitungsfähigkeit des Aluminiumsulfats ausserordentlich klein sein muss, kleiner als jene des Nickelsulfats. Zugleich wird jedoch gezeigt, dass dieser Coefficient hier nicht Null sein kann. Und dieser Umstand liess hoffen, dass es bei Anwendung geeigneter Methoden schliesslich gelingen müsste, einen Aluminiumniederschlag zu erhalten.

Beim Nickelsulfat hatten die Versuche gelehrt, dass in einer gewissen Zeit sich ein Maximum von Metall niederschlug. Nach dieser Zeit geriet das Metall durch den sich nebenbei stets entwickelnden Wasserstoff in einen Zustand, welcher der weiteren Metallablagerung entgegen war. Je mehr Schwefelsäure bei der gerade angewendeten Stromdichte zersetzt wurde, desto geringer durfte nur diese Zeit sein. Aus den obigen Erörterungen lässt sich schliessen, dass beim Aluminiumsulfat ein noch weitaus grösserer Teil des Stromes auf die Jonen der Schwefelsäure übergeht. Die Zeit, in der etwa sich ablagerndes Metall in den beschriebenen Zustand gerät, wird eine viel kürzere sein. Nach dieser kurzen Zeit muss der Niederschlag von seinem Wasserstoffüberzug befreit werden, um neues Metall sich anlagern zu lassen.

Benutzen wir also, wurde endlich geschlossen, lauter einzelne Momente des Stromschlusses, so muss — die Richtigkeit der obigen Gedankenreihe vorausgesetzt — sich ein Aluminiumüberzug bilden.

Die ersten Versuche wurden in Ermanglung einer geeigneten Elektrisiermaschine mit einer Holtzschen Influenzmaschine angestellt, deren einer Pol zugleich mit der einen Elektrode zur Erde abgeleitet war.

Es sollte auf diese Weise der Strom in kurzen Schlägen durch den Elektrolyten geleitet werden. Die Versuche

mussten abgebrochen werden, da eine öftere und unberechenbare Umkehrung der Polarität in der Influenzmaschine stattfand.

Bessere Resultate gaben schon die nächsten Versuche, welche mit einem Inductionsapparat angestellt wurden. Um von den hier auftretenden Wechselströmen nur die der einen Richtung durch den Elektrolyten gelangen zu lassen, wurde eine Funkenstrecke eingeschaltet. Dass mit dieser der gewünschte Zweck erreicht wurde, konnte an einem mit eingeschalteten Galvanometer constatiert werden. Um hier aber überhaupt Spuren von Niederschlag zu erhalten, musste die Oberfläche der Kathode bis zu einer Drahtspitze verkleinert werden. Denn die hindurchgehende Elektricitätsmenge war so gering, dass nur auf diese Weise eine Stromdichte erreicht werden konnte, bei der Metall sichtbar wurde.

Die einfachste Verwirklichung des oben ausgesprochenen Gedankens war, in den Stromkreis einen Unterbrecher einzuschalten. Es wurde hierzu der Foucaultsche Apparat gewählt, dessen Geschwindigkeit regulierbar ist. Ströme von wechselnder Stärke, vier Daniell bis sechs Grove wurden hierbei verwendet. Die Entfernung des Wasserstoffs wurde auf folgende Weise erreicht. Die Kathode war um einen Holzcylinder gelegt, welcher durch eine Turbine in regelmässig rotierende Bewegung versetzt wurde. Der Cylinder glitt so an einer Anzahl Federbärten vorüber, welche in schräger Stellung — so dass die Gasblasen nach oben getrieben wurden — sich in der Lösung befanden und in geeigneter Weise gegen die Kathode gehalten wurden. Es gelang auf diese Weise, Aluminiumüberzüge zu erhalten. Dieselben waren Anfangs gleich den schon früher erhaltenen rötlich und nahmen im weiteren Verlauf eine stahlgraue Färbung an. Es ist damit erwiesen, dass der Elektrolyse dieses Salzes principiell nichts entgegensteht. Die angewendete Methode ist allerdings noch höchst unvollkommen. Denn es ist damit bisher nicht gelungen, Niederschläge von

nennenswerter Stärke zu erzeugen. Es war in den besten Fällen ein glänzender, gleichmässiger Metallüberzug. Das Gewicht aber überstieg auch bei längerer Dauer des Versuchs nicht das von einigen Milligrammen. Auf die weiteren diesbezüglichen Versuche, welche noch fortgesetzt werden, soll hier nicht eingegangen werden, da sie für die hier aufgeworfenen Fragen ohne Belang sind.

Zum Schlusse ist es mir Wunsch und Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Sohncke, für das Entgegenkommen, mit welchem er mir diese Arbeit ermöglichte, meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen.

München, Oktober 1888.

Physikal. Laborat. d. K. Techn. Hochschule.